Beitrag zur Kenntnis der Pyrimidine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Adelheid von Merkatz
aus Dramburg (Pommern)

Tag der Promotion: 15. August 1917

0

Referenten:

Prof. Dr. Fischer

Prof. Dr. Gabriel

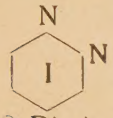
Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinen lieben Eltern

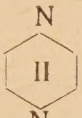
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0166

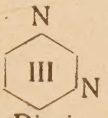
Ersetzt man im Benzolring zwei CH-Gruppen durch N-Atome, so entstehen je nach der gegenseitigen Stellung derselben drei verschiedene Diazine.



O-Diazin
Pyridazin



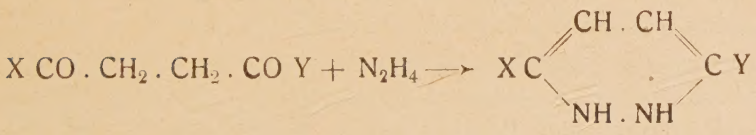
p-Diazin
Pyrazin



m-Diazin
Pyrimidin

I. Die Pyridazine stellt man dar:

1. Aus I,4 Diketonen mit Hydrazin; wobei intermediär nach der Gleichung:



die Dihydroverbindungen entstehen, die schon an der Luft unter Abgabe von 2 H-Atomen oxydiert werden.

2. Aus Pyridazonen mit Phosphoroxychlorid und Reduktion der entstehenden Chlorpyridazine mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor[2].

---

1. B. 36, 491.
2. B. 34, 4227.

$$\begin{matrix} HC\ CO\ NH \\ HC{=}CH{=}N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC\ CCl{=}N \\ HC{=}CH{=}N \end{matrix}$$

3. Durch Oxydation von Phtalazinen und Phenazonen, das sind die Benzo- und Dibenzoverbindungen des Pyridazins, mit Kaliumpermanganat und Kohlensäureabspaltung aus den zunächst erhaltenen Carbonsäuren[3].

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH{=}N \\ CH{=}N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C\ OO\ HC{-}CH{=}N \\ C\ OO\ HC{-}CH{=}N \end{matrix}$$

$$C_6H_4 \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C\ OO\ H\ C{-}C\ (C\ OOH){:}\ N \\ C\ OO\ H\ C{-}C\ (C\ OOH){:}\ N \end{matrix}$$

Nach letzterem Verfahren wurde das Pyridazin zuerst von Täuber[4] als ein bei —8° schmelzender und bei 208° siedender Körper erhalten.

II. Die Bildung von Pyrazinen ist zuerst von Guttknecht[5] bei Reduktion von Isonitrosoketonen beobachtet worden. Meyer und Braun[6] wiesen nach, daß bei dem Isonitrosoacetophenon das normale Reduktionsprodukt d. i. Amidoacetophenon zunächst auftritt, welches erst sekundär eine Umwandlung zu einem Pyrazin erfährt. Untersuchungen von Gabriel und Pinkus[7] sowie Wolff[8] zeigten, daß die Ausbeute an Pyrazinen wesentlich erhöht wird durch Zusatz von Oxydationsmitteln zu der alkalischen Lösung des

3. B. 36, 3373.
4. B. 28, 451.
5. B. 12, 2292.
6. Ibid. 21, 19 (1888).
7. Ibid. 26, 2207.
8. Ibid. 26, 1830.

Amido-Aldehyds resp. -Ketons. Die Wandlungen, die das α-Aminoacetophenon bei seinem Uebergang in Diphenylpyrazin erfährt, sind von S. Gabriel eingehend studiert worden.

Auf einer intermediären Bildung von Amidoketonverbindungen beruht ferner die Synthese von Pyrazinen aus α Chlor- resp. Brom-ketoverbindungen und Ammoniak[9].

III. Das dritte Isomere, Pyrimidin, ist zuerst von Gabriel und Colman[10] synthetisiert worden. Sie bereiteten nach Behrendts Methode Methyluracil[11] aus Harnstoff und Acetessigester:

führten es durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Dichlorpyrimidin über

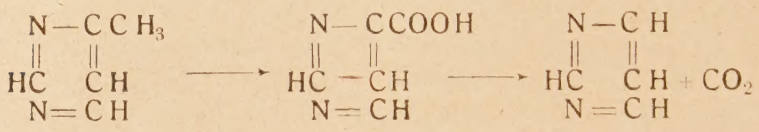
und ersetzten die beiden Halogenatome durch Wasserstoff indem sie es mit Zinkstaub und Wasser reduzierten.

9. Städel u. Rügheim Ibid. 9, 563 (1873), Städel Ibid. 13, 837 (1880) Meyer u. Braun Ibid. 21, 19 (1888); Wolff Ibid. 20, 432 (1887).

10. B. 32, 1525.

11. B. 16, 3027 (1883); 17, 2846 (1884). Anm. 229,5.

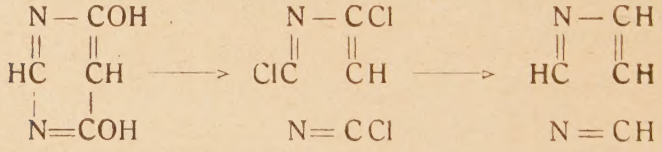
Das so erhaltene Methylpyrimidin konnte mit Kaliumpermanganat zu der entsprechenden Monocarbonsäure oxydiert werden, welche sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Pyrimidin spaltete.



Diese Base siedete bei 123—124°.

Zum gleichen Ziel führt eine ebenfalls von Gabriel[12] ausgearbeitete Methode:

Nach dieser wird Barbitursäure (Trioxypyrimidin) mittels Phosphoroxychlorid in Trichlorpyrimidin übergeführt, und der Trichlorkörper durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser zu Pyrimidin reduziert.



Auf ähnlichem Wege, nämlich durch Chlorieren von Oxypyrimidinen und Reduzieren der erhaltenen Chlorkörper ist es gelungen, bereits eine große Zahl von Homologen des Pyrimidins darzustellen. Die trichlorierten Pyrimidine sind nun nicht nur zur Gewinnung der freien Pyrimidine selbst sehr geeignet, sondern sie können, da ihre Halogenatome sich nacheinander durch verschiedene Substituenten austauschen lassen zur Darstellung zahlreicher Derivate dienen.

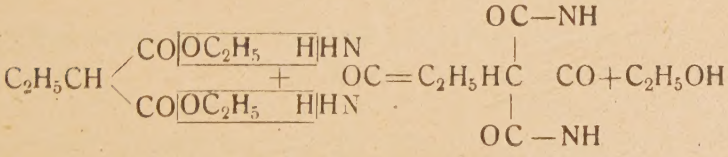
Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Gabriel habe ich 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlor-pyrimidin dargestellt und sein Verhalten zu verschiedenen Agentien untersucht.

---

12. B. 33, 3666.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlorpyrimidin diente das äthylbarbitursaure Natrium, das mit geringen Aenderungen nach einem von Fischer und Dilthey[13] zur Darstellung von Aethylbarbitursäure angegebenen Verfahren erhalten wurde. Diese Methode beruht darauf, daß sich äthylmalonsaures Aethyl unter Einwirkung von Natriumäthylat mit Harnstoff zu Aethylbarbitursäure kondensieren läßt.



Ich benutzte das direkt erhältliche Natriumsalz und nicht die freie Säure, weil deren Isolierung mit Verlusten verknüpft ist. Dabei verfuhr ich wie folgt:

10 g äthylmalonsaures Aethyl werden mit einer Lösung von 1,3 g Natrium in 32 ccm absolutem Alkohol vermischt. Nach Zusatz von 3,5 g Harnstoff in ca. 17 ccm heißem absolutem Alkohol, beginnt als kristallinischer weißer Niederschlag das Natriumsalz der Monoäthylbarbitursäure sich ab-

13. Liebigs Annalen 335, 357.

zuscheiden. Zur Vergrößerung der Ausbeute wird das Gemisch noch 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht; dann wird das Natriumsalz scharf abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Man erhält hierbei ca. 10 g wasserfreies Salz, das direkt weiter verarbeitet werden kann.

Analyse:

$C_6H_7N_2O_3Na$:

0,263 g Substanz. 0,08584 g NaCl.

Ber.: Na 12,92 %,

Gef.: Na 12,84 %.

Das Salz hat also die Formel $C_6H_7N_2O_3Na$. Behandelt man es mit etwas Wasser so tritt für einen Augenblick Lösung ein, dann aber scheidet sich das wasserhaltige Salz $C_6H_7N_2O_3Na.2H_2O$ ab.

Analyse:

$C_6H_7N_2O_3Na.2H_2O$:

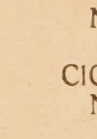
Substanz: 0,2266 g. Wasser: 0,0377 g.

Ber.: H_2O 16,82 %,

Gef.: H_2O 16,65 %.

Mit Salzsäure liefert die wässrige Lösung des Natriumsalzes die freie Säure vom Schmp. 194°.

5Aethyl-2,4,6trichlorpyrimidin.
Schmp. 75—77°.



2 g äthylbarbitursaures Natrium schloß man mit 6 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid ein und erhitzte das Gemisch 2½ Stunden im Schießofen bei 130—140°. Nach dem Erkalten goß man den Rohrinhalt in Eiswasser. Da-

bei schied sich zunächst ein Oel ab, das nach kurzer Zeit zu gelben bis braunen Kristallschuppen erstarrte. Man filtrierte sie ab, trocknete sie auf Ton und reinigte sie durch fraktionierte Destillation. Das 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlor pyrimidin ging bei 245° als eine farblose Flüssigkeit über, die zu weißen Kristallen vom Schmp. 75—77° erstarrte.

Analyse:

$C_6H_5N_2Cl_3$.

Substanz: 0,0608 g. AgCl: 0,1237 g.

Ber.: Cl 50,24 %,

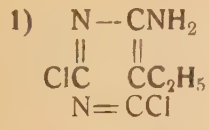
Gef.: Cl 50,33 %.

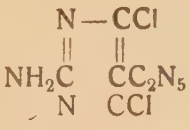
Aus Aether kristallisiert der Körper in wasserklaren Platten; aus Methylalkohol in langen Stäben. Kalte Kalilauge und Säuren verändern ihn nicht.

I. Aminoderivate.

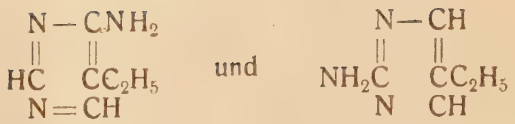
A. Monoaminoverbindungen.

Ersetzt man im 5 Aethyl-2, 4, 6, trichlor pyrimidin ein Cl-Atom durch die Aminogruppe, so sind der Theorie nach zwei Isomere möglich, nämlich:

1) 

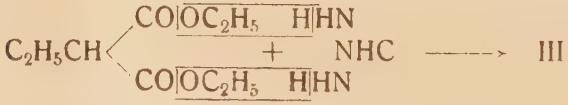
2) 

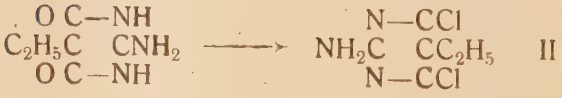
Aus ihnen werden durch Reduktion



hervorgehen.

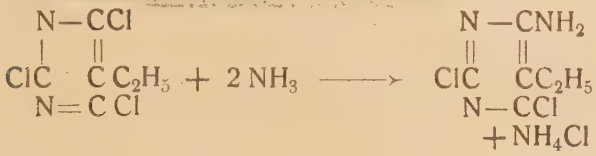
Ließ ich auf 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlor pyrimidin bei gewöhnlicher Temperatur eine konzentrierte Lösung von alkoholischem Ammoniak einwirken, so erhielt ich ein 5 Aethylmonoamin-dichlor-pyrimidin vom Schmp. 114—116°, in dem die Stellung der Aminogruppe im Ring unbekannt war. Um sie zu ermitteln, konnte man versuchen, eines der beiden Isomeren bekannter Konstitution zum Vergleich herzustellen. Gelang es das äthylmalonsaure Aethyl statt mit Harnstoff mit Guanidin zu kondensieren so mußte statt der Aethylbarbitursäure (5 Aethyl-2, 4, 6-trioxyprimidin) eine Verbindung entstehen, welche statt des bei 2 stehenden Hydroxydes eine Aminogruppe enthielt, also die Konstitution 5 äthyl-2-amino-4, 6 Dioxypyrimidin (III) besaß und mit Phosphoroxychlorid 5-Aethyl-2-amino-4, 6 dichlorpyrimidin (II) liefern mußte.





Tatsächlich führte dieser Weg zum Ziel. Man erhielt eine Verbindung, deren Analyse die Formel $C_6H_7N_3Cl_2$ ergab und zwar hatte sie den Schmp. 191—192°, sie war also nicht identisch mit dem aus dem Trichlorkörper dargestellten

Aminoderivat, für welches nun die Konstitution der Formel I übrig blieb und folgende Bildungsgleichung gilt:



5 Aethyl-2, 4, 6 dichlor-4 amino-pyrimidin.
Schmp. 214—216 °.

Auf eine Lösung von 1 g 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlorpyrimidin in ca. 50 ccm absolutem Alkohol ließ man über Nacht 40 ccm alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Alsdann wurde vom ausgeschiedenen Chlorammonium abfiltriert, das Filtrat zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen, um ihn völlig vom Ammoniumchlorid zu befreien. Es blieb eine kristallinische Masse ungelöst, die auch nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester noch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte. Besser gelang die Reinigung auf folgendem Wege: Man ließ den im Wasser unlöslichen Rückstand einige Zeit mit der fünffachen Menge konz. Salzsäure kochen, filtrierte nach dem Erkalten und behandelte den Rückstand mit heißem Alkohol, das so erhaltene Produkt schmolz nach dem Umkristallisieren bei 214—216 °.

Analyse:

$C_6H_7N_3Cl_2$:

Substanz: 0,1538 g. AgCl: 0,2267 g.

Ber.: Cl 36,46 %,

Gef.: Cl 36,47 %.

Die Ausbeute betrug aus 2 g Trichlorkörper ca. 2 g Amin. Das 5 Aethyl-2, 6, dichlor-4 amino-pyrimidin kristalli-

siert in weißen Nadeln. Mit Platinchlorid- und Goldchlorid-Lösungen gibt es keine Fällungen, es ist nicht unzersetzt sublimierbar. Aus heißem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, fällt es beim Erkalten wieder aus.

Reduktion des 5 Aethyl-2,6 dichlor 4 amino-pyrimidin.

In 15 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure, die mit Jodphosphonium entfärbt war, wurden abwechselnd 2 g 5 Aethyl 2, 6, dichlor -4 amino-pyrimidin und einige Körnchen Jodphosphonium unter Turbinieren eingetragen. Dabei fiel unter vorübergehender Dunkelfärbung ein gelbes Kristallpulver aus. Als alles eingetragen und die überstehende Jodwasserstoffsäure durch Jodphosphonium völlig entfärbt war, stellte man das Gefäß längere Zeit in Eis, wobei sich die Kristallabscheidung vermehrte. Dann saugte man sie ab, am besten auf Pulvergaze. Sie bestand aus dem jodwasserstoffsauren Salz des 5 Aethyl-4 amino-6 jod-pyrimidin. Aus 2 g des Monoamino-dichlorpyrimidins gewann man ca. 4 g Jodhydrat, das bei 204-206° nach vorherigem Dunkelwerden schmilzt und rötlich schillernde Kristalle bildet. Um aus ihm die freie Base zu isolieren, löste man es in heißem Wasser und fügte bis zur alkalischen Reaktion Kalilauge oder Ammoniak hinzu. Die Analyse ergab für den Körper die Formel: $C_6H_8N_3J$. Seine Konstitution wird weiter unten bei den Diaminoderivaten bewiesen werden.

Analyse:

$C_6H_8N_3J$:

Substanz: 0,1683 g. AgJ: 0,1578 g.

Ber.: J 50,56 %,

Gef.: J 50,68 %.

Man erhält aus 4 g jodwasserstoffsaurem Salz ca. 2½ g der freien Base. Sie schmilzt nach dem Umkristallisieren

aus Alkohol, aus dem sie sich in kleinen Nädelchen abscheidet, bei 191—193°. Mit Salzsäure bildet sie ein Chlorhydrat, mit Platin- und Gold-chloridlösungen charakteristische Kristalle.

Um das 5 Aethyl-4 amino-pyrimidin zu gewinnen, wurde der Jodkörper mit Zinkstaub reduziert: Man kochte 1 g mit 2½ g Zinkstaub und 100 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler, filtrierte siedend heiß vom Zinkstaub ab und dampfte das Filtrat ein, beim Abkühlen schied sich das Zinkdoppelsalz des 5 Aethyl-4 amino-pyrimidin in weißen nadelförmigen Kristallen ab, die bei 233—235° schmelzen. Aus diesem Zinkdoppelsalz konnte man die freie Base durch Digerieren mit Wasser und Kalilauge gewinnen. Nach dem Abfiltrieren und Reinigen durch Sublimation lag ihr Schmelzpunkt bei 163°. In Salzsäure war sie leicht löslich und sie bildete charakteristische Gold- und Platin-chloridsalze.

Analyse:

$C_6H_9N_3$:

Substanz: 0,1464 g. N: 42,4 ccm. (758 mm, 18,9°).

Ber.: N 34,14 %,

Gef.: N 33,97 %.

5 Aethyl-2 amino-4,6 dichlor-pyrimidin.
Schmp. 191—192°.

Zur Darstellung dieser Verbindung kondensierte ich, wie oben erwähnt, Guanidin mit äthylmalonsaurem Aethyl. Man löste 0,85 g Natrium in 22 ccm absolutem Alkohol und mischte diese Lösung nach dem Erkalten mit 5 g äthylmalonsaurem Aethyl. Nach Zugabe einer konzentrierten Lösung von 4 g Guanidinrhodanid in Alkohol und kurzem Stehen schied sich ein weißer Niederschlag ab, der durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler noch vermehrt wurde.

Nach dem Absaugen trocknete man das Produkt auf Ton und dann bei 100°. Der erhaltene Körper ist offenbar das Natriumsalz des 5 Aethyl-2 amino-4, 6 dioxypyrimidins, denn durch Lösen in heißem Wasser und vorsichtiges Versetzen mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion erhält man daraus die freie Base, und zwar scheidet sie sich in gut filtrierbaren, schönen weißen Blättchen ab.

Analyse:

$C_6H_9N_3O_2$:

Substanz: 0,1029 g. N: 24 ccm (742 mm, 16°).

Ber.: N 27,09 %,

Gef.: N 26,90 %.

Dieselbe Verbindung kann auch nach einem Verfahren der Scheringschen Fabrik zur allgemeinen Darstellung von 5 Aethyl-2 amino-dioxy-pyrimidinen gewonnen werden, und zwar durch Alkylierung von Malonylguanidin[14].

Um nun zum 5 Aethyl-2 amino-4, 6 dichlor-pyrimidin zu gelangen, erhitzt man ein Gramm des 5 Aethyl-2 amino-4, 6 dioxy-pyrimidin mit 4—5 ccm Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler; es bildete sich nach kurzer Zeit eine gelbe Lösung, die bei längerem Kochen dunkler wurde. Nach 1—2 Stunden goß man sie vorsichtig in Eiswasser und ließ sie bis zum völligen Erkalten in einer Kältemischung stehen. Es schied sich allmählich ein reichlicher weißer Niederschlag ab; er wurde abgesaugt, im Dampftrockenschrank getrocknet und im Vakuum destilliert. Man erhielt in guter Ausbeute das bei 191—192° schmelzende 5 Aethyl-2 amino-4, 6 dichlor-pyrimidin.

Analyse:

$C_6H_7N_3Cl_2$:

Substanz: 0,0731 g. AgCl: 0,110 g.

Ber.: Cl 36,98 %,

Gef.: Cl 37,26 %.

---

14. C. 1906_2, 1465.

Da der Körper in Salzsäure ziemlich leicht löslich ist, fällt er nach der Zersetzung des überschüssigen Phosphoroxychlorids nicht vollständig aus; man mußte erst mit Kalilauge neutralisieren und konnte nun, da die Verbindung in Aether leicht löslich ist, sie ausäthern. Aus Alkohol schießt die Base in schönen Nadelbündeln an, in Wasser ist sie fast unlöslich. Aus ihrer Lösung in starker Salzsäure fällt sie beim Verdünnen wieder aus. Mit Gold-, Platinchlorid- sowie Sublimat-lösungen gibt sie charakteristische Fällungen.

Reduktion des 5 Aethyl-2amino-4,6 dichlor-pyrimidins.

1 g 5 Aethyl-2 amino-4, 6 dichlor-pyrimidin wurde mit 5 g Zinkstaub und ca. 400 ccm Wasser 3 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht, die Lösung heiß vom Zinkstaub abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampf. Es hinterblieb ein zäher, in Wasser äußerst löslicher Rückstand. Er wurde mit 33 % Kalilauge versetzt, wobei er sich in eine weiße, körnige Masse verwandelte, die bei 100° getrocknet wurde. Nach zweimaliger Sublimation im Vakuum erhielt man das 5 Aethyl-2 amino-pyrimidin als eine bei 142—143° schmelzende Base.

Analyse:

$C_6H_9N_3$:

Substanz: 0,0582 g. N: 15,3 ccm. (754 mm. 12°).

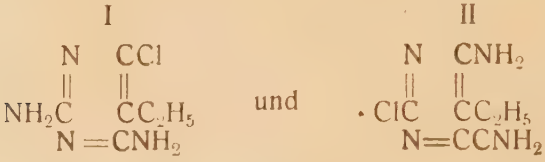
Ber.: N 34,14 %,

Gef.: N 34,17 %.

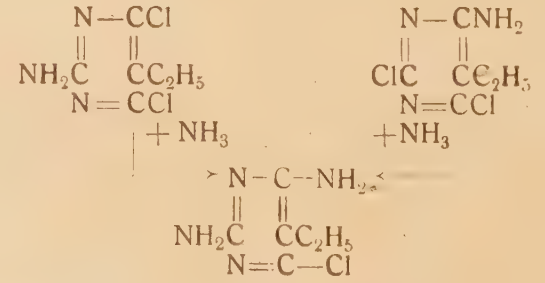
In Aether und Benzol ist die Verbindung leicht, in Ligroin schwer löslich. Mit Goldchlorid und Platinchlorid und Sublimat bildet sie Doppelsalze.

B. Diaminoverbindungen.

Durch Austausch zweier Cl-Atome im 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlor-pyrimidin gegen Amino-gruppen können zwei isomere 5 Aethyl-diamino-monochlor-pyrimidine entstehen. Nämlich:

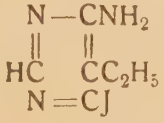


Um die Entscheidung zwischen Formel I und II treffen zu können, mußte man bei der Darstellung der Diamine wenigstens eines bezüglich seiner Konstitution festlegen, sodaß für das Andere nur noch eine Formel übrig blieb. Konnte in dem vorbesprochenen 5 Aethyl-2 amino-4, 6 dichlor-pyrimidin, dessen Konstitution bekannt war, noch ein Cl-Atom durch eine Amino-gruppe ersetzt werden, so mußte man zu einer Verbindung der Formel I gelangen. In der Tat erhielt ich auf diesem Wege ein Diamin mit dem Schmelzpunkt 183°. Behandelte man das isomere 5 Aethyl-4 amino-2, 6 dichlor-pyrimidin ebenfalls mit alkoholischem Ammoniak unter erhöhtem Druck, so entstand dieselbe Diamino, monochlorverbindung vom Schmelzpunkt 183°. Man hat also die Uebergänge:



Durch Reduktion ging dieser Körper über in eine Base

vom Schmelzpunkt 149—151°. Das isomere 5 Aethyl-4, 6 diamino-pyrimidin gewann man aus dem bei der Reduktion von 5 Aethyl-4 amino-2, 6 dichlorpyrimidin mit Jodwasserstoffsäure dargestellten Jodkörper $C_6H_8N_3J$, indem man auf denselben unter Druck alkoholischen Ammoniak einwirken ließ. Die neue Verbindung hatte den Schmelzpunkt 233—235°, ihre Analyse stimmte auf die Formel $C_6H_{10}N_4$, sie war also nicht identisch mit dem oben beschriebenen Diamin vom Schmelzpunkt 149—151°; ihr kommt also die Struktur II zu. Die Bildung des 5 Aethyl-4, 6 diamino-pyrimidin aus dem Jodkörper zeigt, daß diesem die Konstitution:



zuzuschreiben ist; daß also das J-Atom in 6-Stellung steht.

5 Aethyl-2, 4 diamino-6 chlor-pyrmidin.
Schmp. 183°.

1,5 g 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlorpyrimidin werden mit 9 ccm einer gesättigten Lösung von alkoholischem Ammoniak im Schießofen 3 Stunden auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand in heißem Wasser gelöst, aus dem sich beim Er-

kalten das Diamin abscheidet. Nochmals aus Wasser umkristallisiert bildet es plattenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 183°.

Analyse:

$C_6H_9N_4Cl$:

Substanz: 0,1740 g. AgCl: 0,1441 g.

Ber.: Cl 20,39 %,

Gef.: Cl 20,45 %.

Das Chlorhydrat des 5 Aethyl-2, 4, diamino-6 chlorpyrimidin kristallisiert in weißen Nadeln, das Platinsalz $(C_6H_9N_4Cl)_2H_2PtCl_6$ in gelben Oktaedern, mit alkoholischer Pikrinsäure bildet es ein kristallinisches Pikrat.

Analyse:

$(C_6H_9N_4Cl)_2H_2PtCl_6$:

Substanz: 0,1716 g. Pt: 0,0433 g.

Ber.: Pt 25,82 %,

Gef.: Pt 25,59 %.

Die gleiche Verbindung $C_6H_9N_4Cl$ vom Schmp. 183° erhielt man, wie oben erwähnt, aus alkoholischem Ammoniak und 5 Aethyl-2 amino 4, 6 dichlor-pyrimidin durch 5-stündiges Erhitzen auf 150°. Der Versuch wurde im übrigen genau wie der vorbeschriebene durchgeführt.

Reduktion des 5 Aethyl-2, 4 diamino-6 chlor-pyrimidin.

0,6 g des 5 Aethyl-2, 4 diamino-6 chlor-pyrimidin wurden mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 und 0,3 g rotem Phosphor am Rückflußkühler erhitzt. Nach 3 Stunden setzte man ungefähr das gleiche Volumen Wasser hinzu, kochte nochmals ca. 5—10 Minuten, filtrierte vom Phosphor ab und dampfte das Filtrat im Vakuum ein. Die zurückbleibende gelbe, zähe Masse löste sich in etwas Wasser

leicht auf; nach Zusatz von ca. 10 ccm 33 % Kalilauge fiel ein voluminöser, weißer Niederschlag aus, der beim Stehen in Eis bald schöne, weiße Nadeln bildete, diese wurden abgesaugt, getrocknet und durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Base schmilzt bei 149—151 °, sie ist in Wasser spielend leicht löslich und erteilt ihm alkalische Reaktion.

Analyse:

$C_6H_{10}N_4$.

Substanz: 0,1157 g. N: 40,6 ccm (768 mm, 23 °).

Ber.: 40,58 % N.

Gef.: 40,26 % N.

5 Aethyl-4,6 diamino-pyrimidin.

Schmp. 233—235 °.

Um die Konstitution des bei der Reduktion von 5 Aethyl-4 amino-2, 6 dichlor-pyrimidin als Zwischenprodukt gewonnenen Jodkörpers $C_6H_8N_3J$ zu ermitteln, wurden 1,5 g desselben mit 15 ccm alkoholischem Ammoniak 3 Stunden im Schießofen auf 200—210 ° erhitzt. Der klare Rohrinhalt hinterließ, auf dem Wasserbade eingedampft, einen farblosen, dickflüssigen Rückstand, das Jodhydrat der Base. Es wurde in wenig Wasser gelöst und die freie Base daraus mit Kalilauge abgeschieden.

Analyse:

$C_6H_{10}N_4$.

Substanz: 0,065 g. N: 20,1 ccm (761 mm, 15 °).

Gef.: 40,36 % N.

Ber.: 40,58 % N.

Das 5 Aethyl-4,6 Diamin schmilzt bei 233—235 °, es ist in warmem Wasser löslich und verleiht ihm alkalische Reaktion; beim Erkalten fällt es in Doppelpyramiden aus. Das Chlorhydrat ist leicht, das Nitrat schwerer löslich; letzteres kristallisiert in langen Nadeln. Aus der salzsauren Lösung

fällt Goldchlorid feine gelbe Nädelchen, Sublimatlösung gekreuzte Nadeln, Platinchlorwasserstoffsäure gelbe Stäbchen.

C. Triaminoderivate.

Aus alkoholischem Ammoniak und 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlor-pyrimidin bildet sich, wie oben gezeigt, bei gewöhnlicher Temperatur ein Mono-amino-dichlor-körper, bei 160° entstand eine Diamino-monochlor-verbindung. Steigerte man die Temperatur noch weiter, so gelang es, alle 3 Cl-Atome durch Aminogruppen zu ersetzen und das 5 Aethyl-2, 4, 6 triamino-pyrimidin vom Schmp. 190° (korr.) zu gewinnen.

Das Triamin ist bereits auf anderem Wege, nämlich aus Monoaethylmalonnitril und Guanidin dargestellt worden[15].

2 g 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlor-pyrimidin erhitzt man mit 22 ccm alkoholischem Ammoniak 5 Stunden im Schießofen auf 250°, unter Anwendung von Kontradruck. Ließ man das alkoholische Ammoniak statt 5 Stunden bei 250°, 8 Stunden bei 210° auf den Trichlorkörper einwirken, so konnte man auch ohne Kontradruck arbeiten, da das Rohr den Druck aushielt. Der Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade aufgekocht, heiß vom abgeschiedenen Salmiak abfiltriert, zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit einigen ccm Kalilauge übersättigt und bis zum Festwerden in den Exsikkator gestellt. Dann extrahierte man das Triamin mit Chloroform; nach Abdunsten desselben blieb es als ein farbloses Oel zurück und erstarrte nach der Vakuumdestillation zu weißen Kristallen vom Schmp. 190° (korr.).

15. C. 1906, 515. D. R. P. 165692.

Analyse:

$C_6H_{11}N_5$.

Substanz: 0,0941 g. N: 35,95 ccm (771 mm, 16°).

Ber.: 45,78 % N.

Gef.: 45,75 % N.

Besser war die Ausbeute, wenn man die Base über das Nitrat reinigte, indem man den nach Vertreibung des Alkohols bleibenden Rückstand in wenig Wasser löste, mit Salpetersäure vorsichtig das Nitrat fällte und daraus nach dem Absaugen mit Kalilauge das Triamin in Freiheit setzte.

Das 5 Aethyl-2, 4, 6 triamino-pyrimidin ist in Wasser sehr leicht löslich und erteilt ihm stark alkalische Reaktion; an diesem Verhalten kann man es leicht sofort vom 5 Aethyl-2, 4 diamino-6 chlor-pyrimidin unterscheiden; die Chlorreaktion am Kupferdraht ist bei der überaus leichten Flüchtigkeit dieser Verbindung nicht ganz zuverlässig. Aus wenig Wasser schießt die Base nach momentanem Lösen als Hydrat $C_6H_{11}N_5 . H_2O$ an.

Analyse:

$C_6H_{11}N_5 . H_2O$.

Substanz: 0,0466 g. H_2O: 0,0047 g.

Ber.: 10,00 % H_2O.

Gef.: 10,13 % H_2O.

Mit Salzsäure bildet sie ein sehr lösliches Chlorhydrat

Analyse:

$C_6H_{11}N_5 . 2\,HCl$.

Substanz: 0,0811 g. AgCl: 0,101 g.

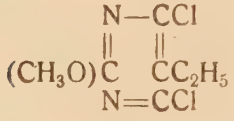
Ber.: 31,18 % Cl.

Gef.: 30,81 % Cl.

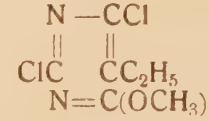
Das Nitrat ist schwer löslich. Mit Platinchloridlösung gibt die salzsaure Lösung gelbe, gefiederte Nadeln, mit Goldchloridlösung feine Nädelchen, wässrige Pikrinsäure fällt ein kristallinisches Pikrat aus. Aus Chloroform kristallisiert das Triamin in flachen Stäben.

II. Methoxyverbindungen.

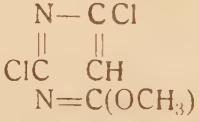
Bei der Behandlung von 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlor-pyrimidin mit einer Lösung von alkoholischem Natriummethylat gelang es, die 3 Chlor-Atome sukzessive gegen Methoxygruppen auszutauschen. Das Monomethoxyderivat entstand, wenn man die beiden Agentien im Verhältnis 1:2 Mol. in eiskalter methylalkoholischer Lösung auf einander einwirken ließ. Zwischen den beiden möglichen Konstitutionsformeln



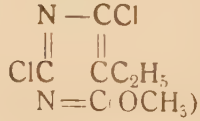
und



konnte keine Entscheidung getroffen werden. Nach den Beobachtungen von Gabriel und Colman[16] hat das aus 2, 4, 6 trichlorpyrimidin durch Natriummethylalkoholat erhältliche Monomethoxy-dichlor-pyrimidin die Konstitution:



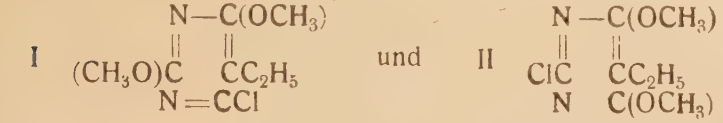
Daher dürfte für die vorliegende Verbindung wohl auch die Form



in Betracht kommen.

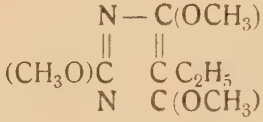
16. B. 36, 3381.

Bei der Anwendung von 3 Mol. Natriummethylat auf 1 Mol. Trichlorkörper gelang es, 2 Methoxy-gruppen einzuzuführen, und zwar kam der entstandenen Verbindung $C_8H_{11}N_2O_2Cl$ von den beiden möglichen Strukturen



die I. zu, da es gelang, sie durch Reduktion und Entmethylierung in das 5 Aethyl-uracil, das höhere Homologe des von Gerngroß[17] auf analoge Weise dargestellten Thymin, überzuführen.

Man konnte endlich bei erhöhter Temperatur auch alle 3 Chlor-Atome des 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlor-pyrimidin durch Methoxy-gruppen ersetzen und den Körper der folgenden Konstitution darstellen:



5 Aethyl-4 methoxy-2,6 dichlor-pyrimidin.
Schmp. 55—57°.

Es wurden 2 g 5 Aethyl-2, 4, 6 dichlor-pyrimidin in 20 ccm eiskaltem Methylalkohol gelöst und mit 0,5 g Natrium in 13 ccm Methylalkohol langsam versetzt. Schon während des Hinzuträufelns begann eine reichliche Abscheidung von Kochsalz, das sich fest am Boden absetzte, wenn man das Gefäß über Nacht in Eis stehen ließ. Man fällte alsdann mit

17. B. 1905, 587.

Eiswasser die organische Verbindung aus. Sie bildete zunächst eine ölige Emulsion, deren allmähliche Kristallisation durch Kühlen und Reiben befördert wurde. Das Rohprodukt wurde nach dem Absaugen auf Ton getrocknet und aus wenig Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeute betrug ca. 85 % der Theorie. Der Schmp. lag bei 55—57°.

Analyse:

$C_7H_8N_2O_2Cl_2$.

Substanz: 0,2018 g. AgCl: 0,2722 g.

Ber.: 34,3 % Cl.

Gef.: 33,4 % Cl.

Der Körper kristallisiert in weißen Nädelchen, in kaltem Wasser ist er unlöslich, von Methylalkohol wurde er leicht gelöst.

5 Aethyl-2,6 dimethoxy-4 chlor-pyrimidin.
Schmp. 33—34°.

Zur weiteren Methoxylierung vermischt man 2 g 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlor-pyrimidin in 20 ccm Methylalkohol mit 0,75 g Natrium auch in 20 ccm desselben; das Ganze läßt man über Nacht unter Eiskühlung stehen. Auf Wasserzusatz scheidet sich die Base in langen, farblosen Nadeln ab, die sich leicht aus Petroläther umkristallisieren lassen und dann bei 33—34° schmelzen.

Analyse:

$C_8H_{11}N_2O_2Cl$.

Substanz: 0,1221 g. AgCl: 0,0906 g.

Ber.: 17,35 % Cl.

Gef.: 17,53 % Cl.

5 Aethyl-2, 4, 6 trimethoxy-pyrimidin.
Schmp. 67—68°.

Ein Gemisch von 1,5 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol und 3 g 5 Aethyl-2, 4, 6 trichlor-pyrimidin in 10 ccm Methylalkohol wird im Einschlußrohr eine Stunde auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wird abfiltriert vom ausgeschiedenen Kochsalz und mit 40 ccm Wasser versetzt; dabei scheidet sich ein Oel ab, das bald, besonders durch Reiben, zu feinen Nädelchen erstarrt. Diese werden nach dem Absaugen und Trockenen durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt und schmelzen dann bei 67—68°.

Analyse:

$C_9H_{14}N_2O_3$.

Substanz: 0,1610 g. N: 19,1 ccm (771,5 mm, 16°).

Ber.: 14,14 % N.

Gef.: 14,22 % N.

In Wasser ist das 5 Aethyl-2, 4, 6 trimethoxy-pyrimidin nicht löslich. Seine salzsaure Lösung gibt mit Goldchlorid-, Platinchlorid- sowie Sublimatlösungen charakteristische Kristallfällungen.

Darstellung des 5 Aethyl-Uracil.

Diese Verbindung ist von Julius Tafel und H. Byan Thompson[18] bei der Reduktion von 5 Aethylbarbitursäure gewonnen worden

18. B. 40, 4495.

und auch Johnson und Menge hatten sie erhalten bei der Kondensation des Natriumsalzes des Formylbuttersäure-aethylesters mit Pseudoaethylthioharnstoff zu 2 Aethyl-merkapto-5-aethyl-6 oxy-pyrimidin und Spaltung dieses letzteren mit Bromwasserstoffsäure. Da es nun Gerngroß[20] gelungen war, aus dem 5 Methyl-monochlor-dimethoxy-pyrimidin das Thymin zu synthetisieren, versuchte ich auf analoge Weise zum 5 Aethyl-uracil dem höheren Homologen des Thymins zu gelangen.

Reduktion des 5 Aethyl-4 chlor-2,6 dimethoxy-pyrimidin.

Eine Lösung von 2 g der oben dargestellten Verbindung von 5 Aethyl-4 chlor-2, 6 dimethoxy-pyrimidin in ca. 40 ccm absolutem Alkohol wurden mit ca. 8 g Zinkstaub unter langsamem Hinzutropfen von 16 ccm rauchender Salzsäure bei 60—70° kräftig turbiniert. Nach 1½—2 Stunden ist die Reaktion beendet, es wird noch warm vom Zinkstaub abfiltriert und mit etwas warmem Wasser gewaschen. Dann destilliert man das Filtrat im Vakuum bei 50—60° bis eine gelblich, ölige Masse zurückbleibt. Diese wird mit wenig Wasser, in dem es sehr löslich ist, aufgenommen, mit 33%iger Kalilauge stark übersättigt und mit Wasserdampf abgeblasen. Mit dem Dampf geht ein farbloses Oel über, dessen Menge durch Zusatz von calcinierter Pottasche sich vermehrt. Dann äthert man es aus. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand wird durch Destillation gereinigt. Bei 234—236° (korr.) geht die Base als eine unangenehm riechende Flüssigkeit über, deren Analyse die

19. C. 1906_2, 1507.

20. B. 1905, 587.

C. 1908, 122.

Formel $C_8H_{12}O_2N_2$ ergab. Der Körper ist also das erwartete 5 Aethyl-dimethoxy-pyrimidin.

Analyse:

$C_8H_{12}O_2N_2$.

Substanz: 0,1225 g. N: 22,46 ccm (752 mm, 18°).

Gef.: 16,86 % N.

Ber.: 16,67 % N.

Die Verbindung ist eine Base, die mit Goldchlorid- und Platinchloridlösungen charakteristische Doppelsalzkristalle bildet.

Entmethylierung des 5 Aethyl-dimethoxy-pyrimidin.

Zur Abspaltung der beiden Methyl-gruppen aus dem 5 Aethyl-dimethoxy-pyrimidin dampft man dasselbe mit 24 %iger Salzsäure auf dem Wasserbade ein. Es bleibt ein weißes Kristallpulver zurück, das sich aus heißem Wasser umkristallisieren läßt. Man erhielt einen bei 300—303° unter Braunfärbung schmelzenden Körper, der durch seinen Schmelzpunkt sich als 5 Aethyl-uracil auswies.

Analyse:

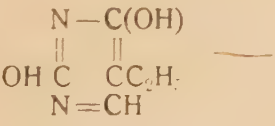
$C_6H_8N_2O_2$.

Substanz: 0,0403 g. N: 9 ccm (744 mm, 16°).

Gef.: 19,90 % N.

Ber.: 20,09 % N.

Diese Bildung des 5 Aethyl-uracils

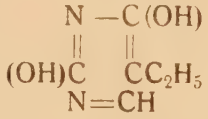


aus dem 5 Aethyl-dimethoxy-monochlor-pyrimidin bestimmt die Lage der beiden Methoxygruppen und des Chloratoms

im Pyrimidinring, wie aus folgenden Zusammenstellungen ersichtlich ist:

5 Aethyl-2, 6 dimethoxy-4 chlor-pyrimidin.

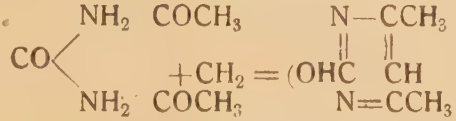
5 Aethyl-2, 6 dimethoxy-pyrimidin.



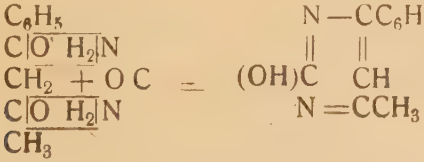
5 Aethyl-uracil.

Darstellung von Benzoylaceton-Harnstoff und seine Ueberführung in 4 Methyl-6 phenyl-pyrimidin.

Da sich nach Evans[21] die Kondensation von Acetylaceton und Harnstoff zu Acetylaceton-Harnstoff im Sinne der Gleichung



sehr leicht vollzieht, lag es nahe, anzunehmen, daß auch die Gewinnung von Benzoylaceton-Harnstoff auf diesem Wege keine Schwierigkeiten machen würde.

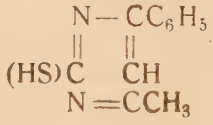


Allein diese Erwartung erfüllte sich nicht: Die Kondensationsversuche ergaben vielmehr, wie schon Evans fand, bestenfalls nur so geringe Ausbeuten an der gewünschten Substanz, daß die Methode als Bildungsweise wohl zu beachten war, zur Darstellung aber nicht in Frage kam.

21. Journ. für prakt. Chemie (2) 48, 489.

Herr Geheimrat Gabriel beauftragte mich deshalb, weitere Versuche zur Bereitung des Benzoylaceton-Harnstoffes anzustellen.

Zunächst knüpfte ich an die Arbeiten von Evans[22] an, indem ich bei dem Zusammenschmelzen der beiden Komponenten im Cumolbad die Reaktionsfähigkeit durch Zusatz eines Tropfens Piperidin oder eines Körnchens Chlorzink zu steigern und damit die Ausbeute zu verbessern suchte. Ebenso vergeblich wandte ich Natriumäthylat als Kondensationsmittel an. Auch die Versuche, bei denen ich von dem auf verschiedenen Wegen leicht zugänglichen Benzoylacetonamin[23] ausging, hatten keinen Erfolg. Schließlich kondensierte ich das Benzoylaceton statt mit Harnstoff mit Thioharnstoff und erhielt dabei in guter Ausbeute 6 Phenyl-4 Methyl-2 merkapto-pyrimidin



Es galt also nun noch, die Merkaptogruppe durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen. Dies wurde in Anlehnung an eine Methode von Wheeler und Liddle[24] zur Ueberführung von Thiouracil in Uracil ausgeführt. Diese Forscher erhielten nach dem Kochen von Thiouracil mit Chloressigsäure in viel Wasser direkt das Uracil — bei dieser Reaktion nehmen sie die intermediäre Bildung einer Pyrimidin-thioglykolsäure an, konnten diese Verbindung bei dem Versuch aber weder isolieren noch überhaupt nach-

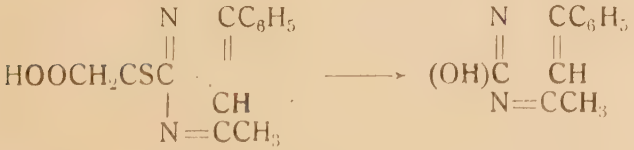
22. Journ. für prakt. Chemie (2) 48, 509.

23. B. 18, 2143, B. 20, 2180, B. 37, 585, C. 1904_1 940, C. 1905_2 336.

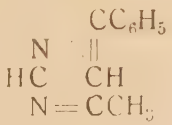
24. Am. Chem. Journ. 40, 547 (1908).

weisen. Doch konnten sie beweisen, daß Uracil-thioglykolsäure, die sie auf anderem Wege bereitet hatten, durch Wasser tatsächlich in angegebener Weise zerfällt. Ihre Annahme wird auch dadurch noch bestätigt, daß ich beim Kochen von Benzoylaceton-Thioharnstoff mit Chloressigsäure und Wasser zunächst die 4 Methyl-6 Phenyl-2 Thioglykolsäure tatsächlich bekam, die ich erst durch längeres Kochen mit 20%iger Salzsäure in Thioglykolsäure und den Benzoylaceton-Harnstoff, und zwar in guter Ausbeute spalten konnte.

Die Stadien dieses Verfahrens lassen sich durch folgende Formeln wiedergeben:



Der Benzoylaceton-Harnstoff ließ sich als ein Oxypyrimidin leicht durch Chlorieren und Reduzieren in das ihm zugrunde liegende sauerstoffreie Pyrimidin, nämlich in das 4 Methyl-6 phenyl-pyrimidin



überführen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Benzoyl-aceton-thioharnstoffs.
(4 Methyl 6 phenyl 2 merkapto-pyrimidin.)
Schm. 199—200°.

2 g Benzoylaceton und 2 g Thioharnstoff wurden fein gepulvert und gut gemischt im Cumolbad geschmolzen und unter öfterem Umrühren ca. 20—25 Minuten erhitzt, wobei ziemlich lebhafte Gasentwicklung stattfand. Die dunkel gefärbte Schmelze wurde auf dem Wasserbade mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, vom zurückbleibenden Harz nach dem Erkalten abfiltriert und mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Dabei schied sich ein reichlicher, gelber Niederschlag ab. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bildete er bernsteinähnliche Kristalle vom rhombischen Typus, die bei 199—200° schmolzen und nach der Analyse die Formel $C_{11}H_{10}N_2S$ besitzen.

Analyse:

$C_{11}H_{10}N_2S$.

Substanz: 0,0987 g. $BaSO_4$: 0,1124 g.

Ber.: 15,84 % S.

Gef.: 15,65 % S.

Substanz: 0.1355 g. N: 16 ccm (762 mm, 18°).

Ber.: 13,87 % N.

Gef.: 14,06 % N.

Noch besser war die Ausbeute, wenn man die heiße Schmelze direkt in der 4fachen Menge absolutem, heißem Alkohol löste; es schied sich beim Erkalten der Benzoylaceton-thioharnstoff in schönen, gelben Kristallen ab, die zur Weiterverarbeitung nicht mehr gereinigt zu werden brauchten.

4 Methyl-6 phenyl-pyrimidin-2 thioglykolsäure.
Schmp. 85°.

1 g Benzoylaceton-thioharnstoff kochte man mit 2½ g Chloressigsäure und 100 ccm Wasser eine Stunde am Rückflußkühler und goß sie noch siedend heiß durch ein Faltenfilter, auf dem eine geringe Menge braunen Oels zurückblieb. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten weiße Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 85° schmolzen.

Analyse:

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$.

Substanz: 0,1623 g. CO_2: 0,3559 g. H_2O: 0,0686 g.

Ber.: 60,00 % C. 4,61 % H.

Gef.: 50,81 % C. 4,73 % H.

Die 4 Methyl-6 phenyl-pyrimidin-2 thioglykolsäure ist in Ammoniak löslich und fällt beim Ansäuern wieder aus.

Benzoylaceton-Harnstoff.
4 Methyl-6 phenyl-2 oxy-pyrimidin.
Schmp. 228—229°.

Um aus der 4 Methyl-6 phenyl-pyrimidin-2 thioglykolsäure die Thioglykolsäure abzuspalten, wurden 2 g des Körpers mit ca. 15 ccm 20%iger Salzsäure 1 Stunde unter Rückflußkühlung gekocht; es trat vollständige Lösung ein.

Dann wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, wobei das Chlorhydrat des Benzoylacetonharnstoffes als gelbe, zähe Masse zurückblieb. Sie wurde in möglichst wenig Wasser aufgenommen und bis zur Sättigung mit Natriumacetat versetzt, dadurch schieden sich gelbliche Kristallnadeln ab. Diese wurden aus Alkohol umkristallisiert, schmolzen bei 228—229° und bestehen also aus Benzoylacetonharnstoff.

Er bildet ein in langen gestreiften Nadeln kristallisiertes Chlorhydrat. Das Pikrat scheidet sich in Büscheln ab, das Platinsalz ist körnig, das Goldsalz kristallisiert in Nädelchen.

4 Methyl 6 Phenyl 2 Chlor-pyrimidin.
Schmp. 50—51°.

Man kochte 2 g des Chlorhydrat des Benzoylacetonharnstoffs mit 6 ccm Phosphoroxychlorid und 2 g Phosphorpentachlorid $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler. Dann destillierte man im Vacuum bei 50—60° das überschüssige Phosphoroxychlorid ab. Es hinterblieb ein dunkles Oel, das in Eiswasser gegossen, teilweise zu weißen Kristallen erstarrte. Man extrahierte mit Aether, nach dessen Verdunsten ein gelbes Oel zurückblieb, das sich allmählich in einen Kristallbrei verwandelte. Zur Analyse reinigte man das 4 Methyl-6 phenyl-2 chlor-pyrimidin am besten über das Chlorhydrat. Zu diesem Zwecke löste man das obige Oel in 20%iger Salzsäure, aus der sich beim Erkalten das Chlorhydrat in weißen Nadeln ausschied. Nach dem Trockenen auf Ton isolierte man daraus das 4 Methyl-6 phenyl-2 chlorpyrimidin durch Aufkochen mit Wasser, wodurch das Salz hydrolisiert wird. Der Körper fällt als farbloses Oel aus, das beim Erkalten zu harten Kristallen vom Schmelzpunkt 50—51° erstarrt.

Analyse:

$C_{11}H_9N_2Cl$.

Substanz: 0,0962 g. AgCl: 0,0673 g.

Ber.: 17,16 % Cl.

Gef.: 17,30 % Cl.

Die Konstitution des 4 Methyl-6 phenyl-2 chlor-pyrimidins ist durch seine Entstehung aus dem Benzoylaceton-Harnstoff gegeben:

Reduktion des 4 Methyl-6 phenyl-2 chlor-pyrimidin.

Da S. Gabriel bei der Reduktion von 4 Methyl-2, 6 dichlor-pyrimidin mit Jodwasserstoffsäure das 4 Methyl-6 chlor-pyrimidin erhalten hat, scheint das Chlor-Atom in 2 Stellung besonders leicht durch Wasserstoff ersetzbar zu sein; ich durfte also annehmen, daß auch im vorliegenden Falle die Reduktion des 4 Methyl-6 phenyl-2 chlor-pyrimidins durch Jodwasserstoffsäure zu erreichen sein würde. ½ g des Chlorkörpers wurde mit 3 ccm durch Jodphosphonium entfärbter Jodwasserstoffsäure etwa ½ Stunde am Rückflußkühler mit etwas rotem Phosphor gekocht. Dann filtrierte ich heiß vom Phosphor ab; aus dem roten Filtrat schied sich beim Erkalten das Jodhydrat des 4 Methyl-6 phenyl-pyrimidin in gelben, platten Kristallen ab. Sie wurden abfiltriert, in Wasser gelöst und daraus die freie Base vom Schmelzpunkt 44—45 ° gefällt. Sie bildet kristallisierte Gold- und Platinsalze, sowie ein Pikrat.

Analyse:

$C_{11}H_9N_2$.

Substanz: 0,0895 g. N: 12,18 ccm (765 mm, 16 °).

Ber.: 16,47 % N.

Gef.: 16,55 % N.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom Mai 1916 bis März 1917 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Gabriel, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, bin ich für seine liebenswürdige Unterstützung und Hilfe bei deren Ausführung, sowie für das Interesse, das er meiner gesamten wissenschaftlichen Ausbildung widmete, zu stetem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Ich, Adelheid v. Merkatz, evangelischer Konfession, wurde am 16. April 1896 zu Dramburg in Pommern geboren, als Tochter des Fabrikbesitzers Gustav v. Merkatz und dessen Ehefrau Lonny, geb. v. Merkatz.

Meine Schulbildung erhielt ich zunächst durch Privatunterricht, dann auf der städtischen Mittelschule in Dramburg. Als mein Vater als Oberingenieur und technischer Beirat der Pomm. Landwirtschaftl. Genossenschaften nach Stettin zog, kam ich in das Landerziehungsheim Buschgarten b. Fürstenwalde, das nach dem Lehrgang einer Oberrealschule arbeitete. Von 1911 an bereitete ich mich auf den Frauenstudien-Kursen zu Stettin zur Realgymnasialen-Reifeprüfung vor, die ich im März 1914 am Schiller-Realgymnasium in Stettin ablegte.

Im S/S. 1914 studierte ich auf der Großh. Badischen Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br. Naturwissenschaften und spez. Chemie und bin seit Okt. 1914 an der Königl. Friedrich-Wilhelms Universität in Berlin als Studentin der Philosophie immatrikuliert.

Am 4. Dezember 1915 legte ich das anorg., am 7. März 1916 das org. Verbandsexamen ab.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten. In Freiburg: Himstedt, Huëtlin, Meigen, Mombart.

In Berlin: Dessoir, E. Fischer, Gabriel, Grunmach, Markwald, Riehl, Rubens, Wichelhaus.